

PCT

国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 9/28, 9/00, B01D 71/34	A1	(11) 国際公開番号 WO99/47593
		(43) 国際公開日 1999年9月23日(23.09.99)

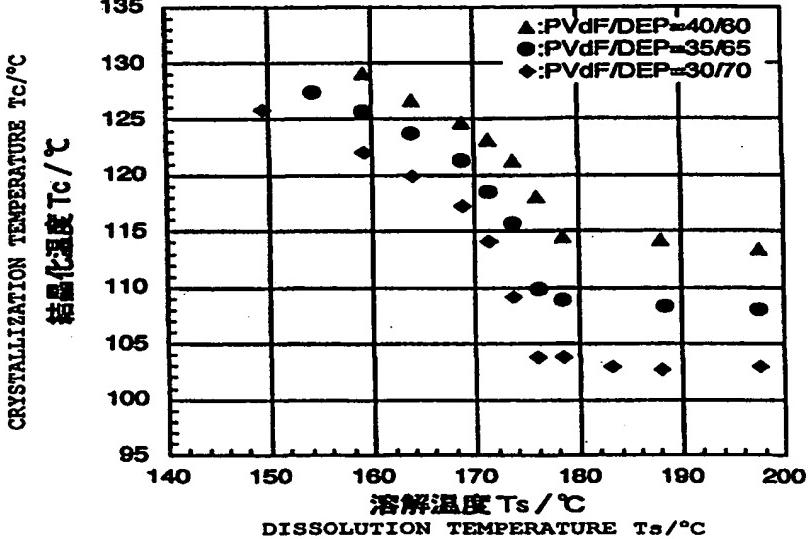
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01265	(22) 国際出願日 1999年3月16日(16.03.99)	(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, JP, KR, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(30) 優先権データ 特願平10/65765	1998年3月16日(16.03.98)	JP 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松田成信(MATSUDA, Shigenobu)[JP/JP] 〒569-1044 大阪府高槻市上土室1-10-1-310 Osaka, (JP)		
名古屋藤治(NAGOYA, Fujiharu)[JP/JP] 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保3-36-5 Kanagawa, (JP)		
小泉智徳(KOIZUMI, Toshinori)[JP/JP] 〒416-0939 静岡県富士市川成島690-1-205 Shizuoka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 浅村 哲, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		

(54) Title: MICROPOROUS FILM

(54) 発明の名称 微多孔膜

(57) Abstract

A microporous film which is produced by cooling a solution comprising a vinylidene fluoride polymer having a weight-average molecular weight of 1×10^5 or higher and a solvent therefor to form a two-phase gel and comprises a polymer phase comprising the vinylidene fluoride polymer and having pores which have an average pore diameter as measured by the half-dry method of 0.005 to 5 μm and extend from one to the other side of the film, wherein the inner structure is a percolation structure defined by the following (A):(A) a structure which is an isotropic network structure consisting of a polymer phase three-dimensionally branched in random directions and having, surrounded by the polymer phase, interconnecting pores in which the ratio of the maximum pore diameter as measured by the bubble point method to the average pore diameter as measured by the half-dry method is 2.0 or lower.



重量平均分子 $\times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒からなる溶液を冷却して、二相ゲルを形成させることにより製造される微多孔膜であり、該フッ化ビニリデン系重合体を含む重合体相と、ハーフドライ法による平均孔径が 0.005~5 μm であって、一方の面から他方の面に連通している空隙部とからなる微多孔膜であって、その内部構造が下記 (A) で定義するパーコレーション構造である微多孔膜：

(A) 重合体相が三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部が網状構造の該重合体相に囲まれて形成され、各空隙部が相互に連通しており、かつ、ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径の比が 2.0 以下である構造。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	D M	ドミニカ	K Z	カザフスタン	S D	スーダン
A L	アルバニア	E E	エストニア	L C	セントルシア	S E	スウェーデン
A M	アルメニア	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール
A T	オーストリア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア
A U	オーストラリア	F R	フランス	L R	リベリア	S K	スロヴァキア
A Z	アゼルバイジャン	G A	ガボン	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G B	英国	L T	リトアニア	S N	セネガル
B B	バルバドス	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S Z	スウェーデン
B E	ベルギー	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B F	ブルガニア・ファソ	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トゴー
B G	ブルガリア	G M	ガンビア	M D	モルドバ	T J	タジキスタン
B J	ベナン	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T Z	タンザニア
B R	ブラジル	G W	ギニア・ビサオ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M	トルクメニスタン
B Y	ベラルーシ	G R	ギリシャ	M L	共和国	T R	トルコ
C A	カナダ	H R	クロアチア	M N	マリ	T T	トリニダッド・トバゴ
C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	M R	モンゴル	U A	ウクライナ
C G	コンゴ	I D	インドネシア	M R	モーリタニア	U G	ウガンダ
C H	スイス	I E	アイルランド	M W	マラウイ	U S	米国
C I	コートジボアール	I L	イスラエル	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C M	カメールーン	I N	インド	N E	ニジェール	V N	ヴィエトナム
C N	中国	I S	アイスランド	N L	オランダ	Y U	ユゴースラビア
C R	コスタ・リカ	I T	イタリア	N O	ノールウェー	Z A	南アフリカ共和国
C U	キューバ	J P	日本	N Z	ニュージーランド	Z W	ジンバブエ
C Y	キプロス	K E	ケニア	P L	ポーランド		
C Z	チェコ	K G	キルギスタン	P T	ポルトガル		
D E	ドイツ	K P	北朝鮮	R O	ルーマニア		
D K	デンマーク	K R	韓国	R U	ロシア		

明細書

微多孔膜

5 技術分野

本発明は、微多孔膜とその製造方法に関する。

背景技術

微多孔膜は、ウイルス除去フィルターを含む各種フィルター、限外濾過膜、精密濾過膜、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の各種用途に用いられている。これらの用途において重要な因子は、膜の孔径と構造の均質性、並びにこれらに依存する流体の透過特性及び流体から微粒子を分離する際の分離特性である。

微多孔膜を分離膜として用いる場合、分離の対象となる物質のサイズによって膜の孔径を選択する必要がある。また、均質性すなわち孔径分布は膜の分離性能に著しく影響を及ぼす。さらに流体の透過性は分離効率に大きな影響を与える。一方、上記の特性の制御の自由度が高く、製造条件の変動を吸収できる微多孔膜の安定な製造方法が望まれる。

ところで、フッ化ビニリデン系重合体からなる微多孔膜は、耐薬品性、耐熱性、機械的特性に優れた諸特性を持つ微多孔膜として期待されている。

従来、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の製造方法としては、(イ) フッ化ビニリデン系重合体を溶媒に均一に溶解した後、該溶液をフッ化ビニリデン系重合体を溶解しない非溶媒中に浸すことによって微多孔膜を得る湿式製膜法(例えば特開平7-265674号公報)、(ロ) フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体と親水性無機微粉体を混合し溶融成形し、ついでその成型物から有機液状体と親水性無機微粉体を抽出して微多孔膜を得る方法(特開昭58-93734号公報)、(ハ) フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体と疎水性無機微粉体を混合し溶融成形し、ついでその成型物から有機液状体及び疎水性無機微粉体を抽出して微多孔膜を得る方法(特開平3-215535号公報)などがある。

湿式製膜法で得られる微多孔膜のほとんどは、スキン層を有する不均質な微

多孔膜であるが、上記特開平7-265674号公報に開示されている微多孔膜は、等方性でスキンレスである。湿式製膜法においては相分離後ただちに溶媒が除去されてしまうため、本発明のような二相ゲルが形成されることはない。また、湿式製膜法で得られた膜は機械的強度に問題がある。

- 5 特開昭60-97001号公報には網状組織を形成した微多孔膜を得る方法が開示されている。この方法は、詳しくは、ポリフッ化ビニリデン、良溶媒、貧溶媒及び水溶性ポリマーを含む製膜原液を流延し、水蒸気雰囲気中で湿式相分離を行なわせ、次いで洗浄浴にて良溶媒や貧溶媒や水溶性ポリマーを除去して網状組織を得る方法である。この場合、製膜原液に水蒸気が接触した箇所から相分離が10 起こり、順次原液内部に相分離が進行する。この製膜方法において、洗浄浴にて洗浄する前は二相ゲルができていると推察できるが、本発明に係る冷却による二相ゲルとは異なる。この製膜方法では水蒸気雰囲気が必要であり、水蒸気などの製膜原液に含まれていなかつた物質を製膜原液内部に導入することにより相分離を起こすという製膜原理は湿式相分離の機構そのものであり、また、このように15 製膜原理が湿式製膜法と同一であるため機械的強度に問題がある。

特開昭58-93734号公報に開示されている、親水性シリカを使用する方法で製造された微多孔膜には、マクロボイド（粗大孔）が多く存在し、破断伸度が小さく高温高圧での使用に耐えないという問題がある。

- また、フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体及び疎水性又は親水性シリカ20 などの無機微粉体を混合し、溶融成形する方法では、無機微粉体の分散状態が悪いとピンホール等の構造欠陥が生じやすく不都合である。また、性能面だけでなく製造工程の側面から見ても、構造欠陥が原因で生産収率が落ちたり、溶媒の抽出工程に加えて無機微粉体の抽出工程が加わり生産時間が長くなってしまう等の不都合がある。特開平3-215535号公報に開示されている疎水性シリカを使用する方法で製造された微多孔膜は、比較的均質な構造を持ち、破断強度・破断伸度も高いが、上記のシリカに由来する構造上の欠陥が存在する。

また、疎水性又は親水性シリカを抽出する際には、苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ水溶液を用いることが特開昭58-93734号公報や特開平3-215535号公報には開示されているが、アルカリ水溶液によりフッ化ビニリデ

ン系重合体微多孔膜が薄茶色から褐色に着色される等の問題点が残る。また、シリカ抽出や脱色の際の力学的強度の低下が問題となる場合もある。

特開平2-263844公報の実施例8において、分子量 4.34×10^5 のポリフッ化ビニリデン27重量%をε-カプロラクタム、γ-ブチルラクトン及びジオクチルアジペート（重量比18.75:18.75:62.5）からなる混合溶媒に185°Cで溶解した溶液を中空纖維ノズルに導入して中空纖維膜を成形し、20°Cの水浴で冷却し、熱誘起相分離により、該ポリマー溶液の相分離温度及び結晶化温度を下回るに従い該膜が固化し、その後イソプロピルアルコールで上記混合溶媒を抽出する中空糸纖維の製膜方法が開示されている。また、得られた膜の最大孔径は0.47μmであることも記載されている。この場合の溶液の溶解温度は相分離温度より40°C程高い温度であり、後に定義するTuより高温溶解であると考えられる。得られた膜の構造及び孔径分布についての記載はないので、本発明との直接の比較はできないが、高温溶解であり、後述する比較例11に基づけば構造が粗大化しているものと類推できる。実際、比較例11に後述するように平均孔径に対する最大孔径の比は、3.19であり、孔径分布が広く、破断伸度も低下しており、本発明のパーコレーション構造は達成されていないと結論することができる。

発明の開示

本発明は、上記の問題点を解決した、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れたフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

本発明者等は、上記課題を達成するために、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の構造を制御し得る種々の方法を検討し、その結果、重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体の使用、特定の溶媒と特定の温度でのフッ化ビニリデン系重合体の溶解、特定の冷却方法、必要に応じて、延伸残留歪みが100%以下の延伸を組合せることにより、本発明に到達した。

即ち、本発明は、重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒を含む溶液を冷却して、二相ゲルを形成させることにより製造され

た微多孔膜であり、該フッ化ビニリデン系重合体を含む重合体相と、ハーフドライ法による平均孔径が0.005~5μmであって、一方の面から他方の面に連通している空隙部とからなる微多孔膜であって、その内部構造がパーコレーション構造をとる微多孔膜である。

5 本発明において「ハーフドライ法による平均孔径」とは、ASTM F 31
6-86に準拠してエタノールを用いて測定した平均孔径である。

また、「パーコレーション構造」とは、重合体相が三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部が網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通しており、かつ、ハーフドライ法による10 平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比が2.0以下である構造をいう。ここで「バブルポイント法による最大孔径」とは、ASTM F 31
6-86及びE 128-61に準拠して、エタノールを用いて測定した最大孔径である。

15 本発明の微多孔膜は、少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が内部構造の走査型電子顕微鏡による平均孔径と同じ又はそれ以上である微多孔膜、又は少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が、内部構造の平均孔径よりも小さい微多孔膜である。

本発明において「走査型電子顕微鏡法による平均孔径」とは、後述の方法で測定した孔径である。

20 この微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒とを、10:90~60:40の重量比で用いて、パーコレーション構造を形成可能な温度Tsで、フッ化ビニリデン系重合体を該溶媒に溶解した後、この溶液を押出装置で押し出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記i)、ii) 及びiii) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行うことにより製造される。

i) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

ii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

iii) 挥発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが100%以下にな

るよう延伸を行う。

また、この微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒とそのフッ化ビニリデン系重合体に相溶する熱可塑性樹脂（以下、相溶性樹脂と言う）との混合物とを、10：90
5～60：40の重量比で用いて、しかもフッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計が、フッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂と溶媒とからなる溶液に対して60重量%以下であり、フッ化ビニリデン系重合体：相溶性樹脂=40：60～90：10の重量比の条件の下で、パーコレーション構造形成可能な温度 T_s で、フッ化ビニリデン系重合体及び相溶性樹脂を前記溶媒に溶解した後、この溶液を押出装置で押し出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記iv)、v) 及びvi) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行って製造される。

- iv) 延伸を行うことなしに、揮発性液体を用いて溶媒及び相溶性樹脂を除去する。
v) 溶媒及び相溶性樹脂を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるよう
15 延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。
vi) 挥発性液体を用いて溶媒及び相溶性樹脂を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

本発明において、「パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒」は以下のように定義する。すなわち、まず、10～60重量%の範囲内の任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒との溶液、又は、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒と相溶性樹脂との溶液について、横軸に溶解温度 T_s をとり、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 T_L をとって、 $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に 5°C 間隔でプロットを行った時に、 $-(T_{L_{s+5}} - T_{L_s}) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$ （ここで、 $T_{L_{s+5}}$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における T_L 、 T_{L_s} は T_s における T_L ）が最大となる溶解温度 $T_{s\ max}$ に 2.5°C をプラスした温度 $(T_{s\ max} + 2.5^\circ\text{C})$ を T_u とする。一方、横軸に T_s をとり、縦軸にその膜の空孔率 P をとって同様にプロットを行った時に $(P_{s+5} - P_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$ （ここで、 P_{s+5} は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における P 、 P_s は T_s における P ）が最大となる溶解温度 $T'_{s\ max}$ に 2.5°C を

ラスした温度 ($T'_{\text{s max}} + 2.5^{\circ}\text{C}$) を T_1 とする。上記のフッ化ビニリデン系重合体の濃度範囲内の少なくとも一つの濃度の溶液が T_1 及び T_u の両者を保有し、 $(T_u - T_1) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもつた微多孔膜を形成可能な溶媒であると言う。

5 「パーコレーション構造形成可能な温度」とは、 $T_1 \leq T_s \leq T_u$ の条件を満たす溶解温度 T_s をいう。なお、ここで言う溶解温度 T_s とは、膜形成時の溶液温度である。

また、本発明の微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体と、平面的な液
10 液界面が観察される溶媒とを、10 : 90 ~ 60 : 40の重量比で用いて、静置法で求められた曇り点温度よりも10°C以上高い溶解温度 T_s で、フッ化ビニリデン系重合体を該溶媒に均一に一相溶解し、この溶液を押出装置で押し出し、冷却することによって二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記 vii)、viii) 及びix) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行って製造される。

vii) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する。
15 viii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

ix) 挥発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

本発明において、「平面的な液々界面が観察される溶媒」とは、10~60重量%の範囲内の任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体をその溶媒に均一に一相溶解した溶液の温度を、結晶化温度以上でしかも二相領域内の任意の観察温度にまで冷却して溶液を静置する静置法により、フッ化ビニリデン系重合体濃厚相とフッ化ビニリデン系重合体希薄相の平面的な液々界面が観察される溶媒である。

本発明の微多孔膜は、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れる。

本発明は、また溶液を冷却して得られる二相ゲルからなるゲル状成形体であり、これは後述するように溶媒を電解液で置換することにより、例えば、固体電解質電池用電解質保持体として好適に使用される。

図面の簡単な説明

図1は、フッ化ビニリデンホモポリマー（重量平均分子量 $3\cdot62\times10^5$ ）のフタル酸ジエチル（D E P）溶液の結晶化温度Tcと溶解温度Tsの関係を示すグラフである。

図2は、フッ化ビニリデン系重合体／溶媒系の溶液の結晶化温度Tcと溶解温度Tsの関係とパーコレーション構造形成可能な温度の範囲の関係を示す説明図である。

図3は、中空糸状微多孔膜の、a) 空孔率（%）、b) 破断強度（Kgf/cm²）及びc) 破断伸度（%）と溶解温度Tsとの関係を示すグラフである。

図4は、溶解温度によって位置を変えた結晶化曲線と曇り点曲線との関係を示す説明図である。

図5A、図5B及び図5Cは、各溶解温度Tsにおける微多孔膜断面の走査型電子顕微鏡写真である。

図6A、図6B及び図6Cは、種々の球状粒子網状構造をもった微多孔膜断面の走査型電子顕微鏡写真である。

図7A-Iは、各種の冷却媒体を使用したときの微多孔膜表面の走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

微多孔膜の内部構造は、微多孔膜の任意の断面（多くの場合は垂直断面）を断面に垂直な方向より走査型顕微鏡等により検鏡することにより観察される構造である。微多孔膜の表面層の構造は、微多孔膜の表面を表面に垂直な方向より走査型電子顕微鏡等により検鏡することにより観察される構造である。

本発明の微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒若しくは平面的な液々界面が観測される溶媒との溶液、又は、フッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒若しくは平面的な液々界面が観測される溶媒と相溶性樹脂との溶液を、冷却して二相ゲルを形成させることにより製造される。

ここで言う二相ゲルとは、フッ化ビニリデン系重合体濃度の高い重合体濃厚相と、該重合体濃度の低い重合体希薄相とから構成され、上記パーコレーション構

造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒若しくは平面的な液々界面が観測される溶媒を多量に含んでいる。また、後述する揮発性液体を用いることなしに、本発明で言う二相ゲルから溶媒を除去することはできない。例えば、液体状の冷却媒体で冷却する際に溶媒と冷却媒体の置換が起こり、結果として溶媒が除去されてしまふことはない。

一般に、高分子溶液の曇り点温度以下で高分子濃厚相の結晶化温度以上の二相領域温度範囲内の任意の温度において高分子溶液を静置すると、観察される高分子濃厚相と高分子希薄相の代表的な液々界面は、例えば、

” THERMODYNAMICS OF POLYMER
10 SOLUTIONS - PHASE EQUILIBRIA AND
CRITICAL PHENOMENA - ” (K. KAMIDE著、
ELSEVIER, 1990) の図 1, 2 に例示されているように平面状である。
静置法による液々界面の観察は、例えば以下に述べる方法で実施される。所定の
重量分率になるように秤量した高分子と溶媒の分散液（又は膨潤液）を、窒素雰
15 囲気下においてサンプル管に封入し、サンプル管ごとシリコンオイルを満たした
高温恒温槽（例えば、TAMSON BATH TV7000,
Netherland）中で加熱溶解して溶液を調製する。加熱溶解は、一相状
態であると思われる温度（例えば、240°C）にて、6～24時間サンプル管を
加熱することにより行われる。均一な一相状態であることを目視で確認後、観察
20 温度にまで降温し、その温度で10～48時間静置後の相状態を観察する。観察
温度が曇り点温度よりも低い場合、すなわち、溶液が二相領域にある場合は、液
液相分離が観察される。

本発明で言うパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒を用いた溶液系の相状態を静置法で観察すると、フッ化ビニリデン系重合体濃厚相とフ
25 ッ化ビニリデン系重合体希薄相が分離した状態が目視で観察される程度であり、
平面状の界面にはならない。また、フッ化ビニリデン系重合体濃厚相と重合体希
薄相の液々界面が目視で観察されにくい場合もある。このような場合、冷却する
前の溶液は、目視では均一な溶液に見えるが、後述するように、溶液中に重合体
の微結晶が散在している可能性がある。このような溶液を冷却すると、溶液が全

体的に白濁してゲル化するように見える。液々界面が目視で観察されない理由として、ゲル化と液々相分離が拮抗しているという仮説、又は重合体希薄相にも結晶化が観察される程の量の重合体が含まれているということが考えられる。このように液々界面が観察されにくい場合には、高分子溶液を静置しているサンプル管を傾けることにより、重合体希薄相と重合体濃厚相の存在を確認できる場合がある。すなわち、重合体濃厚相は重合体希薄相に比べて粘性が高く、容器を傾けることにより、その粘性の違う2つの液体を区別することができる。

平面的な液々界面が観察されるのは例外的な場合であるが、この場合に限り、高温で均一に一相溶解した溶液を冷却することにより2相ゲルを形成しても、パーコレーション構造が形成される。本発明においては、「平面的な液々界面が観察される溶媒」を、静置法によりフッ化ビニリデン系重合体濃厚相とフッ化ビニリデン系重合体希薄相の平面的な液々界面が観察される溶媒と定義する。

本発明の微多孔膜のハーフドライ法による平均孔径は、0.005~5 μm の範囲であり、この範囲であれば、例えば、液体や気体の濾過のためのフィルターとして好適に使用することができる。該平均孔径が5 μmより大きいとピンホールなどの構造欠陥の数が増加し、良好な分離特性を有する微多孔膜は得られない。また、0.005 μm未満では孔径が小さすぎて、例えば水処理やウイルス除去などの本発明の目的とする多孔膜の特性を発揮し得ない。水処理用のフィルターとして使用される場合の平均孔径は、0.05 μm以上5 μm以下が好ましい。孔径が0.05 μm未満では、水処理の場合は、孔径が小さすぎて透過特性が低下してしまう。また、ウイルス除去フィルターとして使用される場合の平均孔径は、好ましくは0.005~0.1 μmの範囲であり、より好ましくは0.005~0.03 μmの範囲である。

本発明の微多孔膜はハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径の比は2.0以下であり、好ましくは1.5以下である。この平均孔径に対する最大孔径の比が2.0以下であることから、本発明の微多孔膜は液体や気体からの不純物の除去の分画特性に非常に優れるという特徴を有する。

本発明の微多孔膜は、前記したように重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部は、網状構造の重合体相に囲まれ

て形成され、各空隙部は相互に連通しており、かつ、ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比が2.0以下であるパーコレーション構造である。一方、重合体相の大部分が実質的に球状粒子と見なされる球状粒子網状構造（例えば、図6A-C参照）は、本発明のパーコレーション構造とは異なる。球状粒子網状構造においては、球と球の接点で重合体相が繋がるために、力学物性が低下する。

空隙部の大部分が実質的に球状孔又は楕円体状孔と見なされる球状孔網状構造及び楕円体状孔網状構造も、本発明のパーコレーション構造とは異なる。球状孔網状構造又は楕円体状孔網状構造では、球と球又は楕円体と楕円体の接点で孔が繋がるために、液体の透過性が低下する。球状孔網状構造又は楕円体状孔網状構造は、球状又は楕円体状の細胞が集合した構造に見えることから、細胞状構造と呼ぶ場合もある。

また、前記したように、特開平7-265674号公報に開示されている等方性でスキンレスな多孔質ポリフッ化ビニリデン膜の構造も本発明のパーコレーション構造とは異なる。特開平7-265674号公報では湿式キャスティング法、すなわち湿式製膜法が採用されており、前述したように湿式製膜法の微多孔膜は機械的強度に問題がある。

このような湿式製膜法においては、重合体とその单一溶媒又は混合溶媒からなる均一溶液を、单一非溶媒又は混合非溶媒からなる凝固浴に浸漬して膜が製造される。この場合、凝固浴中において、溶液が非溶媒に接触した箇所から、フッ化ビニリデン系重合体濃度の高い重合体濃厚相と重合体濃度の低い重合体希薄相への相分離が起こり、順次溶液内部に相分離が進行する。しかし、相分離後、瞬時に溶媒と非溶媒の置換が起こり、重合体希薄相は非溶媒中に拡散してしまい、重合体濃厚相からは、溶媒が除去されてしまう。このようにして、最終的に脱溶媒が達成されて重合体が固化し、膜構造が形成される。

また、湿式製膜法において、等方性構造が達成されるのは非溶媒の沈殿力が弱い場合である。非溶媒の沈殿力が弱い場合は脱溶媒が比較的ゆっくり起きるので表面層が形成されない。逆に非溶媒の沈殿力が強い場合は、湿式製膜法におけるもう一つの代表的構造である、非等方性のマクロボイドと緻密なスキン層からな

る構造が形成される。沈殿力が強い場合には最初にスキンができる、そのスキンを通しての浸透現象により急激な脱溶媒が起こるからである。

一方、本発明の方法では均一溶液を冷却すると、結晶化により重合体が固化し、二相ゲルからなるゲル状成形体が形成される。本発明の方法においては脱溶媒は
5 起こらない。

本発明の、冷却して二相ゲルを形成させることにより製造される三次元的に分岐した等方性の網状構造が、高伸度、高ウイルス除去性能、高透水量、高イオン伝導度や高充電効率などの作用効果に寄与している。

すなわち、本発明の微多孔膜は、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れる。液体の透過特性に優れるということは、平均孔径が同一の膜と比べて液体の透過性に優れるということである。液体の透過性が優れた微多孔膜は、単位膜面積あたりの処理能力が高くなるので、膜モジュールをコンパクトにできる等の利点がある。
10

本発明の微多孔膜の表面層の構造は、走査型電子顕微鏡による観察で内部構造と同一の場合もあるし異なる場合もあるが、製造条件により、いずれの場合も表面の走査型電子顕微鏡法による平均孔径を内部構造の平均孔径と同じ又はそれ以上になるように工夫することができる。このことにより、内部構造がパーコレーション構造である本発明のフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜は、本発明の目的とする微多孔膜の特性を発揮することができる。また、表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径以上の場合は、表面層がプレフィルターとしての効果を持つように工夫することもできる。
15
20

押出し装置で押し出した溶液を空気又はロールで冷却する場合には走査型電子顕微鏡による観察で表面層の構造は内部構造と同一である。この場合は冷却温度の勾配をつけることにより表面層の平均孔径を大きくすることができる。空気で冷却する場合、例えば吹きかける冷風の温度を変えることにより冷却温度の勾配をつけることができる。また、ロールで冷却する場合、例えば1段目のロールと2段目又は3段目のロールの温度を変えることにより冷却温度の勾配をつけることができる。いずれの場合も、溶液の押出口に近い部分の冷却温度をより高く設定すると、表面層の平均孔径が大きくなる傾向を示す。
25

押出し装置で押し出した溶液を液体状の冷却媒体で冷却する場合には、走査型電子顕微鏡による観察で表面層の構造は内部構造と異なる。この場合は、後述するように冷却媒体を選択することにより表面層の平均孔径を大きくすることができます。

- 5 表面層と内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が異なる場合、走査型電子顕微鏡による観察で表面層の構造が内部構造と異なっていても、あるいは構造が同じであっても、表面層の厚みは、0. 1 μm 以上であり、通常3 μm 以内である。走査型電子顕微鏡法による平均孔径を求める際には、後述するように画像処理装置を利用する。
- 10 微多孔膜の少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が、内部構造の平均孔径よりも小さい場合も本発明に含まれる。この場合は、内部構造よりも緻密な表面層が、液体や気体中の不純物が膜内へ侵入することを防ぐという効果がある。この場合の表面層の厚みも、0. 1 μm 以上であり、通常3 μm 以内である。また、該緻密な表面層の平均孔径は、通常、0. 001 μm 以上、0. 1 μm 以下である。
- 15

本発明において、フッ化ビニリデン系重合体の重量平均分子量は、 1×10^5 以上である。該重量平均分子量が 1×10^5 未満では、溶液の粘度が低く、ゲル状多孔体を形成するのに不都合であり、得られた微多孔膜の機械的特性も劣悪なものとなる。上記のフッ化ビニリデン系重合体の重量平均分子量は、好ましく

20 は $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ あり、平均分子量の異なる複数のフッ化ビニリデン系重合体の混合物を使用してもよい。

本発明で使用されるフッ化ビニリデン系重合体の例としては、フッ化ビニリデンホモポリマー及びフッ化ビニリデン共重合体が挙げられ、フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデンと、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン及びエチレンからなる群から選ばれた1種以上の共重合体であるものが用いられる。特にフッ化ビニリデンホモポリマーが好ましい。また、これらの複数のフッ化ビニリデン系重合体の混合物でもよい。

フッ化ビニリデン系重合体には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲

で添加することができる。

次に、本発明のフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の製造方法の一例を説明する。

本発明において、原料となるフッ化ビニリデン系重合体の溶液は、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒とを、10:90~60:40の重量比で、パーコレーション構造形成可能な温度で、フッ化ビニリデン系重合体を加熱溶解することによって調製する。

また、原料となるフッ化ビニリデン系重合体の溶液は、フッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒と相溶性樹脂との混合物（以下、溶媒／相溶性樹脂混合物と言う）とを、10:90~60:40の重量比で、しかもフッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計が60重量%以下で、フッ化ビニリデン系重合体：相溶性樹脂=40:60~90:10の重量比の条件を満たす組成で、フッ化ビニリデン系重合体及び相溶性樹脂を加熱溶解することによって調製することもできる。

図1にフッ化ビニリデンホモポリマー（重量平均分子量は 3.62×10^6 ）のフタル酸ジエチル（D E P）溶液の結晶化温度 T_c と溶解温度 T_s の関係を示す。フッ化ビニリデン系重合体の重量分率は30wt%（◇）、35wt%（○）、及び40wt%（△）である。いずれの重量分率においても、溶解温度 T_s の増加に伴い結晶化温度 T_c が減少し、溶解温度 T_s が178°C付近以上では結晶化温度 T_c はほぼ一定となる。この場合、 $T_s < 178^\circ\text{C}$ では、溶液中に重合体の微結晶が散在している可能性がある。また、 $T_s < 178^\circ\text{C}$ の範囲で T_s が低い程、単位体積中の微結晶の数が増えると考えることもできる。

図2は、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒との溶液の結晶化温度 T_c と溶解温度 T_s の関係を模式的に描いた図である。図2には、パーコレーション構造形成可能な温度範囲も書き加えた。

パーコレーション構造形成可能な温度の範囲内で、溶解温度が低い程、パーコレーション構造は緻密になる。パーコレーション構造形成可能な温度未満の温度で溶解した溶液からは無孔化した成形体しか得られず、空孔率が著しく低下す

る。更に溶解温度を下げるとき、均一溶液が得られなくなる。パーコレーション構造形成可能な温度を超える温度で溶解した溶液からは、内部構造が粗大化した成形体しか得られず、力学的強度及び伸度が著しく低下する。内部構造が粗大化した場合には平均孔径が大きくなってしまうだけでなく、孔径分布も広くなる。
5 すなわち、ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比が2.0よりも大きくなってしまう。

図3にこの現象の一例を示す。図3のa), b) 及びc) にそれぞれ製膜時の溶解温度 T_s が異なるフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の空孔率、破断強度、破断伸度とその溶解温度 T_s の関係を示す。 $T_s = 135, 140, 145, 150, 155$ 及び 160°C の微多孔膜は、それぞれ比較例7、実施例9、実施例7、実施例8、比較例8及び比較例9に記載される方法によって調製された。図3のa) より、 135°C 以下では空孔率が著しく低下することがわかる。また、図3のb) 及び図3のc) より、 155°C 以上では破断強度及び破断伸度が著しく低下することがわかる。定義により、この場合は、 $T_1 = 137.5^{\circ}\text{C}$ 及び $T_u = 152.5^{\circ}\text{C}$ であり、 $(T_u - T_1) > 0$ となることから、DEPは(B)のパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。また、 $137.5^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 152.5^{\circ}\text{C}$ がパーコレーション構造形成可能な温度域である。

図4に示す、溶解温度が結晶化温度と曇り点曲線に及ぼす影響を示す模式図
20 を用いてこの現象を定性的に説明する。

ここで曇り点曲線とは、曇り点温度を高分子の濃度に対してプロットした曲線である。曇り点温度が結晶化温度以上の場合には、溶液温度が曇り点温度を超せば、溶液は1相で均一に溶解した状態であり、逆に溶液温度が曇り点温度以下で結晶化温度以上の範囲にあれば、溶液は高分子濃度の高い高分子濃厚相と高分子濃度の低い高分子希薄相の2相に液々相分離する。溶液が結晶化温度以下に冷却されれば、高分子の結晶化が起こり、溶液は固化する。

図4の縦軸は温度、横軸はフッ化ビニリデン系重合体の濃度（例えば、重量分率）、二点鎖線は曇り点曲線である。ただし、この場合の曇り点曲線は結晶化曲線、即ち、固化曲線よりも低温側にあり、実際には観察されない。熱力学的な

類推に基づき、この二点鎖線の位置に曇り点曲線が存在すると仮定した。ここで、液々相分離する系と同様に、曇り点曲線の低温側の領域を二相分離領域と考えることができる。

図4において、△は $T_s > T_u$ の高温溶解、○は $T_1 \leq T_s \leq T_u$ を満たす
5 パーコレーション構造形成可能な溶解温度 T_s における溶解（図4には「中間」と記述）、◇は $T_s < T_1$ の低温溶解を示している。一点鎖線、破線及び実線は、それぞれ高温溶解、パーコレーション構造形成可能な溶解温度における溶解、及び低温溶解の場合の結晶化曲線である。

既に述べたように、 T_1 より低温溶解（◇）の場合は、無孔化し、空孔率の
10 著しい低下が観察される。この場合は、図4から解るように、曇り点曲線が結晶化曲線よりも十分低温側にあり、二相分離よりも結晶化による均一なゲル化が支配的となって無孔化すると考えられる。また、 T_u より高温溶解（△）の場合は、結晶化温度 T_c が低くなり、構造が粗大化し、機械的特性の著しい低下が観察される。この場合は、図4に示すように、曇り点曲線が一部分結晶化曲線よりも高温側にあり、二相分離の影響が強くなるため、構造が粗大化すると考えられる。その中間の温度領域（○）では、（A）のパーコレーション構造が形成される。その理由として、例えば、ゲル化と液々相分離が拮抗しているというメカニズムが考えられる。

パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒を使用する場合、パーコレーション構造形成可能な温度の範囲はフッ化ビニリデン系重合体と溶媒の組合せによって異なる。また同一のフッ化ビニリデン系重合体と同一の溶媒であっても、それらの重量分率によって違ってくる。また、同じフッ化ビニリデン系重合体と溶媒の組合せで同一重量分率であっても、プレス製膜のような比較的静的に微多孔膜を形成させる場合と、押出機などからの押出製膜のような動的に微多孔膜を形成する場合とでは、動的に形成させる場合の方がパーコレーション構造形成可能な温度の範囲が低温側にシフトする傾向がある。即ち、パーコレーション構造形成可能な温度の範囲は、製膜方法によっても違ってくる。また、プレス製膜の際には、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒を加熱混合した後、室温まで冷却したサンプルを熱プレス機を用いて、一定の溶解温度で再度溶解して平膜状等

に成形する。このようなプレス製膜の場合は、熱プレス機で再度溶解する溶解温度が、パーコレーション構造が形成するかどうかを支配する。言い換えれば、溶液は熱履歴を記憶せず、一番最後の溶解温度が膜の構造を支配する。

図3に示すように、高い強度及び伸度を保ちながら、高空孔率を保つことが
5 できる点からも、パーコレーション構造を形成する意義を確認できる。さらに、
上述の溶媒は、溶融成形温度にて液体状態を保ち、かつ不活性であることが要求
される。

上記パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒としては、フ
タル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、
10 フタル酸ジイソデシル、フタル酸トリデシル等のフタル酸エステル；メチルベン
ゾエート、エチルベンゾエート等の安息香酸エステル；セバシン酸オクチル等の
セバシン酸エステル；アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル；トリメリ
ト酸トリオクチル等のトリメリト酸エステル；リン酸トリブチル、リン酸トリク
レジル等のリン酸エステル；アセトフェノン等のケトンなどの单一溶媒又はこれ
15 らの二種以上の混合溶媒が挙げられる。上記の溶媒中、アルキル基は各種異性体
を含んでもよい。上記の单一溶媒又は混合溶媒にアセトン、テトラヒドロフラン、
メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチル
スルホキシド、N-メチルピロリドン等の良溶媒又は水等の非溶媒を混合し、パ
ーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒になる程度に溶解性を調節
20 した混合溶媒も、本発明において使用することができる。ただし、冷却浴中にお
いて溶媒と冷却媒体の置換が起こり、最終的に脱溶媒が達成されてしまうような
溶媒と冷却媒体との組み合わせは、本発明においては使用することはできない。
これらのパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒では、静置法
によりフッ化ビニリデン系重合体濃厚相とフッ化ビニリデン系重合体希薄相の平
25 面的な液々界面が観測されない。

相溶性樹脂としては、メタクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、
ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン
などを挙げることができる。これらの中でメタクリル酸メチル樹脂やその共重合
体が好ましく用いられる。メタクリル酸メチル樹脂の共重合体としては、アクリ

ル酸メチル、スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸、無水マレイン酸などのコモノマーとの共重合体等を挙げることができる。

平面的な液々界面が観察される溶媒としては、 ϵ -カプロラクトンとアジピン酸ジエチルヘキシルとの、20:80~40:60の重量比の混合溶媒を挙げる
5 ことができる。 ϵ -カプロラクトンが20重量%より少なくとも、40重量%より多くても平面的な液々界面が観察されない。より好ましくは、 ϵ -カプロラクトンが25~38重量%の範囲である。

加熱溶解に際して、パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒を使用する場合には、上述したようにフッ化ビニリデン系重合体と、パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒とからなる混合物、又はフッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物とを、パーコレーション構造形成可能な温度で搅拌しながら行う。その温度は使用するフッ化ビニリデン系重合体及び溶媒及び相溶性樹脂の種類によってT₁ °C~T_u °Cの範囲、より好ましくは(T₁ + 2) °C~
15 (T_u - 2) °Cの範囲で設定すればよい。

上述の混合物中におけるフッ化ビニリデン系重合体の濃度は、溶媒の溶解性によって溶解可能な濃度は変化するが、10~60重量%、好ましくは10~40重量%、より好ましくは10~30重量%である。濃度が10重量%未満では、溶液の粘度が低いために成形性が悪く、成形体の力学強度も弱い。一方、濃度が
20 60重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、パーコレーション構造が得られにくくなる。

また、加熱溶解に際し、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物を選択する場合には、更にフッ化ビニリデン系重合体とそれと相溶性の樹脂の合計が60重量%以下で、フッ化ビニリデン系重合体:相溶性樹脂=40:60~90:10の重量比という条件が必要である。フッ化ビニリデン系重合体とそれと相溶性の樹脂の合計濃度が60重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、パーコレーション構造が得られにくくなる。またフッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計量に対する相溶性樹脂の割合が60重量%を超えると、フッ化ビニ

リデン系重合体の結晶性の低下が著しく、成形体の力学強度が弱くなる。逆に、フッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計量に対する相溶性樹脂の割合が10重量%未満では、相溶性樹脂を添加する効果が期待できなくなる。

- 加熱溶解に際し、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもつた微多孔膜形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物を選択する場合には、
5 v) 又はvi) に述べるような延伸によって成形体を製造すると透水性能の向上が著しい。相溶性樹脂の存在により、フッ化ビニリデン系重合体の結晶性が適度に抑制され、構造欠陥が生じ易くなり、延伸の破壊によって貫通孔確率が向上しているものと考えられる。
- 10 また、加熱溶解に際し、フッ化ビニリデン系重合体と平面的な液々界面が観察される溶媒からなる混合物を選択する場合は、静置法で決定される曇り点温度よりも10°C以上高い溶解温度Tsで均一に一相溶解している必要がある。溶解温度Tsは、静置法で決定される曇り点温度よりも20°C以上高温であることが好ましい。また、溶媒などの熱分解などを抑えるという観点から言えば、溶解温度
15 Tsは、((静置法で決定される曇り点温度)+40)°C以下であることが望ましい。例えば、平面的な液々界面が観察される溶媒としてε-カプロラクトン：アジピン酸ジエチルヘキシル=25：45の重量比の混合溶媒を使用した場合、実施例21で後述するように、重量平均分子量Mwが1.18×10⁶のポリフッ化ビニリデン：ε-カプロラクトン：アジピン酸ジエチルヘキシル=30：
20 25：45の系の曇り点温度は220°Cであり、溶解温度Tsは230°C以上、260°C以下であることが望ましい。

次に、上述の混合物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、適宜選べばよいが、必要に応じて中空のダイスやTダイヤや2重円筒のインフレーションダイス等を用いることができる。パーコレーション構造をもつた微多孔膜を形成可能な溶媒を用いる場合は、押出成形温度は、溶媒の種類によってT1°CからTu°Cの範囲内で適宜設定する。また、平面的な液々界面が観察される溶媒を用いる場合は、押出成形温度は、溶媒の種類によって、静置法で求められた曇り点温度より10°C高い温度から曇り点温度より40°C高い温度までの範囲内で適宜設定されることが好ましい。

ダイスから押し出された溶液は、冷却されて二相ゲルからなるゲル状成形体となる。冷却法としては、空気による冷却、ロールによる冷却又は液体状の冷却媒体に直接接触させる方法等を用いることができる。

Tダイ等で溶液を押し出し、平面状の膜を得る場合には、空気による冷却法や
5 ロールによる冷却法が多く用いられる。この場合は、走査型電子顕微鏡による観察では、微多孔膜の表面層の構造も内部構造と同じ構造であり、通常は走査型電子顕微鏡法による平均孔径が内部構造の平均孔径と同じ又はそれ以上のフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜が得られる。

また、中空のダイスから押し出し中空状の膜を得る場合には、中空の断面形状
10 及びそれらのサイズを安定させる目的で、溶液を液体状の冷却媒体に直接接触させる方法が有利である。空気冷却やロール冷却では、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合溶液の粘性が低いために、多くの場合中空糸の断面形状がつぶれてしまう。また、中空のダイス以外のダイス、例えばTダイなどを用いる場合にも、
15 溶液を液体状の冷却媒体に直接接触させることができる。液体状の冷却媒体に直接接触させる場合には、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒を、冷却媒体として使用することが好ましい。

パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒である冷却媒体として、
フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、
フタル酸ジイソデシル等のフタル酸エステル、メチルベンゾエート、エチルベン
20 ゾエート等の安息香酸エステル、セバシン酸オクチル等のセバシン酸エステル、
アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、トリメリト酸トリオクチル等の
トリメリト酸エステル、リン酸トリプチル、リン酸トリクリジル等のリン酸エス
テル、アセトフェノン等のケトンなどの单一冷却媒体又はこれらの二種以上の混
合冷却媒体が挙げられる。上記の冷却媒体中、アルキル基は各種異性体を含んで
25 いてもよい。また、上記の单一冷却媒体又は混合冷却媒体に、アセトン、テトラ
ヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトア
ミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の良溶媒、又は水等の非
溶媒を混合し、パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒となる程
度に溶解性を調節した混合溶媒も冷却媒体として本発明に使用することができる。

ただし、溶媒の説明でも述べたように、冷却浴中において溶媒と冷却媒体の置換が起こり、最終的に脱溶媒が達成されてしまうような溶媒と冷却媒体の組み合わせは本発明では使用できない。

冷却温度は ($T_m - 50$) °C以下が好ましい。ここで T_m は、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物中におけるフッ化ビニリデン系重合体の融点である。
5 融点 T_m はフッ化ビニリデン系重合体の濃度が下がるほど、低温側へ移動する
(融点降下現象)。

フッ化ビニリデン系重合体と親和性の低い冷却媒体を使用すると、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の表面層の構造がスキン状構造になったり、粒子状物の
10 集合構造になったりして、表面の開孔性が低くなる場合がある。また、先に述べたように、冷却媒体を選択することにより表面層の平均孔径を大きくすることができます。

図 7 A-I に、各種の冷却媒体を使用した時のポリフッ化ビニリデン微多孔膜の表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。例えば、冷却媒体がフタル酸ジメチル
15 (DMP)、フタル酸ジエチル (DEP)、又はフタル酸ジエチルヘキシル (DOP) である場合には、表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径 (SEM 平均孔径) は内部構造の SEM 平均孔径よりも大きくなる。表面層の平均孔径はフッ化ビニリデン系重合体と冷却媒体の親和性によって決まると考えられる。フッ化ビニリデン系重合体の DSC による融点を $T_{m_{100}}$ 、フッ化ビニリデン重合体：任意の液体 = 30 : 70 の混合物の DSC による融点を $T_{m_{30}}$ とした場合に、
20 $T_{m_{100}} > T_{m_{30}}$ となる場合、この系は融点降下を示すと考えてよい。このような融点降下を示す系では、フッ化ビニリデン系重合体と液体との親和性が高いと考えられる。このような親和性の高い液体として冷却媒体を使用すれば、

(表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径) > (内部構造の走査型電子顕
25 微鏡法による平均孔径)

となる傾向がある。言い換えれば、フッ化ビニリデン系重合体に対して融点降下現象を示すような溶媒を冷却媒体として使用すればよい。ただし、あまり親和性が高すぎると膜の表面が溶解して無孔化してしまう。溶解による無孔化を避けるためには、 $T_{m_{30}} > 100$ °C の条件を満たす冷却媒体を使用する必要がある。

図7A-Iに示すように、冷却媒体がフタル酸ジイソデシル(DIDP)、フタル酸トリデシル(DTDP)、水、エチレングリコール、又はデカリン等の場合には、

(表面層のSEM平均孔径) < (内部構造のSEM平均孔径)

5 となる。特にDTDPやデカリンなどの場合には膜の表面は無孔化してしまう。このような場合でも、揮発性液体を用いて溶媒を除去する前又は除去した後に延伸残留歪みが100%以下となるように延伸を行うことにより、表面層に円形孔近似で直径1μm程度の孔を開け、

10 (表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径) > (内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径)

となるように工夫することができる。溶媒抽出後に延伸する方がより効果的である。

得られたゲル状成形体は、溶媒と相溶性のある揮発性液体で洗浄し溶媒を除去する。洗浄用の揮発性液体としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を用いることができる。上述の揮発性液体は、使用した溶媒の種類によって適宜選択し、単独又は混合して用いられる。洗浄は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、又はこれらの組合せ等によって行うことができる。フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物を選択した場合は、溶媒と相溶性樹脂を同時に洗浄して除去することができる揮発性液体を使用することが望ましい。

その後、微多孔膜を乾燥させる。微多孔膜の乾燥方法には、加熱乾燥、熱風による乾燥、加熱ロールに接触させる等の方法が挙げられる。

微多孔膜の表面開孔性を向上させる、即ち、表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径を増大させたり、貫通孔の存在の確率を増大させたり、破断強度を増大させたりする目的で、ゲル状成形体、微多孔膜又はその両者に対して、上記の微多孔膜の構造的特徴を逸脱しない範囲の延伸倍率で、延伸残留歪みが0~1

00%、好ましくは10~100%の延伸を行なうことができる。ゲル状成形体又は微多孔膜の延伸は、通常のテンター法、ロール法、圧延法等、又はこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸又は二軸延伸のどちらでもよい。また二軸延伸の場合、縦横同時延伸又は逐次延伸のどちらでもよい。

- 5 また、ここで言う延伸残留歪みとは、一軸延伸の場合、延伸前の試料長（初期長）に対する、延伸によって増加した試料長の割合である。また、二軸延伸の場合は、延伸前の膜面積（初期面積）に対する、延伸によって増加した膜面積の割合である。延伸残留歪みを100%以下にするためには、条件によっても異なるが、一軸延伸の場合は延伸倍率3倍以下、二軸延伸の場合は面倍率で4倍以下である。
- 10 ある。ゲル状成形体又は微多孔膜の延伸温度は、50°C以下、好ましくは25°C以下である。延伸温度が50°Cを超える場合は、延伸の効果が十分ではない。

ゲル状成形体を延伸した場合は、次に、前述の方法で溶媒を除去し、微多孔膜を乾燥させる。

- 15 得られた微多孔膜に対して、寸法の安定性などの目的で熱処理を施すことができる。熱処理温度は50°C以上で、かつ（フッ化ビニリデン樹脂の融点温度-20）°C以下の任意の温度に設定することができる。

得られた微多孔膜は、必要に応じて、アルカリ処理、プラズマ照射、電子線照射、 γ 線照射、コロナ処理、界面活性剤含浸、表面グラフト、コーティング等により親水化処理を施すことができる。

- 20 また、必要に応じてゲル状成形体又は微多孔膜に対して、電子線照射や γ 線照射等により架橋を施すこともできる。

以上のようにして製造した微多孔膜は、好ましくは、空孔率が30%以上90%以下、より好ましくは50%以上80%以下、破断強度が50Kgf/cm²以上、より好ましくは70~500Kgf/cm²、破断伸度が150%以上、より好ましくは200~800%、バブルポイント法によるバブルポイントが1~20Kgf/cm²、透水量が200~10,000リットル/m²·hr·atmである。本発明の微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に20~1,000μm、好ましくは60~800μmである。

本発明の微多孔膜及びこの微多孔膜の製造過程において得られる二相ゲルか

らなるゲル状成形体は、微多孔膜の場合は電解質溶液を導入することにより、ゲル状成形体の場合は溶媒と電解質溶液を置換することにより得られる、固体電解質電池用電解質保持体の前駆体として使用することができる。

本発明において使用される測定項目及び測定法は以下の通りである。

- 5 (1) 分子量及び分子量分布 : G P C によりポリスチレン換算重量平均分子量 M_wを測定する。G P C 測定装置 ; 東洋ソーダ製。カラム ; GMHXL、溶媒 ; DMF、カラム温度 ; 40°C。
- 10 (2) 微多孔膜の表面層の構造と内部構造の観察 : 走査型電子顕微鏡 (S E M) ((株) 日立製作所製 S-800 A) を用いて微多孔膜の表面層の構造と内部構造を観察する。ここで内部構造とは、微多孔膜を凍結割断した断面に垂直な方向より観察される構造をいう。
- 15 (3) 走査型電子顕微鏡法による平均孔径 (μm) : 微多孔膜の表面又は断面の走査型電子顕微鏡写真上に、画像処理装置 (IP-1000 PC、旭化成工業(株) 製) にて 50 本の平行な直線を描き、直線が空隙部を通過する線分の長さの平均を平均孔径とする。任意の直線が少なくとも 10 個の空隙部を横切るように、倍率及び領域の広さを選んだ。本発明では特に断らない限り、倍率 6,000 倍の電子顕微鏡写真の縦 16 μm × 横 16 μm の領域を利用する。
- 20 (4) 微多孔膜の厚さ (μm) : SEM によって観察した微多孔膜の任意に選んだ断面の厚み 5 点以上の平均値を微多孔膜の厚みとする。
- 25 (5) 平均孔径 (μm) (ハーフドライ法) : ASTM F 316-86 に準拠してエタノールを用いて測定する。実施例及び比較例において単に平均孔径と記載した場合は該方法によって求められた平均孔径である。
- (6) 最大孔径 (μm) (バブルポイント法) : ASTM F 316-86 及び E 128-61 に準拠して、エタノールを用いて測定する。
- 25 (7) 空孔率 (%) : 空孔率 = (空孔容積 / 微多孔膜容積) × 100。
- (8) 破断強度 ($Kg f / cm^2$) 、破断伸度 (%) : 中空糸状又は幅 10 mm の短冊状試験片について、ASTM D 882 に準拠して測定する。
- (9) 透水量 (リットル / $m^2 \cdot hr \cdot atm$) : 25°Cにおいて、差圧 1 $Kg f / cm^2$ にて、純水を用いて測定する。

(10) 延伸残留歪み(%) :

延伸残留歪み = ((延伸後の試料長 - 初期長) / 初期長) × 100。

- (11) 融点 T_m (°C) : フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物を密封式 DSC 容器に封入し、セイコー電子製 DSC-200 を用いて測定した融解ピーク温度を融点とする (昇温速度 5 °C/min)。

(12) 結晶化温度 T_c (°C) : フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物を密封式 DSC 容器に封入し、セイコー電子製 DSC 200 を用いて、昇温速度 5 °C/min で溶解温度 T_s にまで昇温し、20 分間保持した後に、降温速度 2 °C/min で降温する過程で観察される結晶化ピーク温度を結晶化温度とする。

- (13) イオン伝導度 (mS/cm) : シート状電解質保持体を金属電極 (ステンレスシート) で挟み込み、ことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印可して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を採用して、EG&G 社製、389型インピーダンスマーターを用いてインピーダンスを測定する。イオン伝導度は、コールーコールプロットの実数インピーダンス切片から計算する。

- 以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

重量平均分子量 (M_w) が 3.62×10^5 のフッ化ビニリデンホモポリマー 40 重量部と、フタル酸ジエチル (DEP) 60 重量部を 2 軸混練機で 160 °C で加熱混合した後、室温まで冷却したサンプルを熱プレス機を用いて 155 °C で再度溶解して $100 \mu m$ の平膜状に成形した後、20 °C のプレス機で冷却してシート状ゲル状成形体を得た。成形されたゲル状成形体を塩化メチレン中に 1 時間浸漬することによって DEP を抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は $0.1 \mu m$ であり、内部構造の写真を図 5B に示す。この膜に対して 20 °C で延伸倍率 150 % の一軸延伸を施した後、20 °C で緩和させた。この際の延伸残留歪みは 20 % であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバルポイント法による最大孔径との比は 2.0 以下であり、この延伸膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 2

熱プレス機で 160 °C で成形した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。こ

の膜の平均孔径は0. 15 μmであり、内部構造の写真を図5Cに示す。また、延伸膜の延伸残留歪みは30%であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は2.0以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

5 比較例 1

熱プレス機で150°Cで成形した以外は、実施例1と同様の操作を行った。この膜の内部構造は、図5Aに示すように無孔化していた。

実施例 3

DEP 60重量部の代わりにアセトフェノン70重量部を用いて、140°Cで混練し、熱プレス機で140°Cで成形した以外は実施例1と同様の操作を行った。この膜の平均孔径は0. 15 μmであった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は2.0以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 4

15 DEP 60重量部の代わりにフタル酸ジブチル(DBP) 70重量部を用いて、165°Cで混練し、熱プレス機で165°Cで成形した以外は実施例1と同様の操作を行った。この膜の平均孔径は0. 15 μmであった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は2.0以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

20 比較例 2

DEP 60重量部の代わりにγ-ブチルラクトン(γ-BL) 55重量部を用いて、120°Cで混練し、熱プレス機で120°Cで成形した以外は実施例1と同様の操作を行った。この膜の内部構造は図6Aに示すように球状粒子が連結した構造であった。

25 比較例 3

γ-BLの代わりにエチレンカーボネート(EC)を用いて150°Cで混練し、熱プレス機で150°Cで成形した以外は比較例2と同様の操作を行った。この膜の内部構造は図6Bに示すように球状粒子が連結した構造であった。

比較例 4

E Cの代わりにプロピレンカーボネート（P C）を用いた以外は比較例3と同様の操作を行った。この膜の内部構造は図6 Cに示すように球状粒子が連結した構造であった。

実施例5

5 D E Pを70重量部とした以外は実施例1と同様の操作を行って得られたゲル状成形体を、160°Cのホットプレート上で再度溶解し、20°Cの空気により冷却し、引き続き塩化メチレン中に1時間浸漬することによってD E Pを抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は0.1 μmであり、表面は図7 Aに示すように多孔質であり、表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径10 は、内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径の1.2倍であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は2.0以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例6

20°Cの冷却媒体中で冷却した以外は、実施例5と同様の操作を行った。冷却媒体としては、フタル酸ジメチル（D M P）、D E P、フタル酸ジエチルヘキシル（D O P）、フタル酸ジイソデシル（D I D P）、水、及びエチレングリコール（E G）をそれぞれ用いた。冷却媒体をD M P、D O P、D I D P、水、及びE Gにした時の膜の表面は図7 B、C、D、E、G及びHにそれぞれ示すように多孔質であった。図7 B、C、D、E、G及びHに示すそれぞれの膜の表面層の20 走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径の2.0倍、1.5倍、1.2倍、1.0倍、0.8倍及び0.5倍であった。図7 G及びHは粘着テープの粘着力を利用して表面のスキン層を除去した後測定した図7 B、C、D及びEの膜の平均孔径は0.1 MM近傍であり、図7 G及びHの膜の平均孔径は0.04 MM近傍であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比はいずれの膜も2.0以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

比較例5

20°Cの冷却媒体中で冷却した以外は、実施例5と同様の操作を行った。冷却媒体としては、フタル酸トリデシル（D T D P）及びデカリニンをそれぞれ用いた。

冷却媒体をD T D P 及びデカルンとした時の膜の表面は図 7 F 及び I にそれぞれ示すように無孔化していた。粘着テープの粘着力を利用して表面のスキン層を除去した後測定したハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は 2. 0 以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。

5 た。

実施例 7

Mwが 3.62×10^5 のP V d F 4 6. 6 重量部と、D E P 5 3. 4 重量部の混合物を 3 5 mm φ の 2 軸押出機で 1 4 5 ℃で加熱混練し、内径 0. 9 mm φ、外径 1. 7 mm φ の中空のダイスから押し出し、中空糸状に成形した。この際、中
10 空糸の径を安定させるために、糸の内部に 1 0 ミリリットル / m i n の空気を流
し、押し出した中空糸を D O P からなる冷却媒体浴に浸漬することにより、冷却
してゲル状成形体を得た。成形された中空糸状ゲルを塩化メチレン中に 1 時間浸
漬して D E P を抽出し、室温で乾燥して中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、
内径 0. 8 4 mm、外径 1. 5 9 mm、空孔率 5 4. 6 %、平均孔径 0. 1 4
15 μ m、最大孔径 0. 2 1 μ m で、その比は 1. 5 0 であった。この中空糸膜の透
水量は 3 0 0 リットル / m² · h r · a t m で、破断強度は 1 3 9 K g f /
c m²、破断伸度は 3 5 3 % であった。また、この膜の内部構造はパーコレーシ
ョン構造であった。

実施例 8

20 1 5 0 ℃で加熱混練した以外は実施例 7 と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径 0. 8 8 mm、外径 1. 6 2 mm、空孔率 5 4. 3 %、平均孔径 0.
1 5 μ m、最大孔径 0. 2 6 μ m で、その比は 1. 7 3 であった。この中空糸膜の透
水量は 3 5 0 リットル / m² · h r · a t m で、破断強度は 1 2 2 K g f /
c m²、破断伸度は 2 9 0 % であった。また、この膜の内部構造はパーコレーシ
ョン構造であった。

実施例 9

1 4 0 ℃で加熱混練した以外は実施例 7 と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径 0. 8 6 mm、外径 1. 6 1 mm、空孔率 5 4. 0 %、平均孔径 0.
1 2 μ m、最大孔径 0. 1 7 μ m で、その比は 1. 4 2 であった。この中空糸膜

の透水量は250リットル/m²・hr・atmで、破断強度は156kgf/cm²、破断伸度は400%であった。また、この膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

比較例7

5 130°Cで加熱混練した以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.60mm、空孔率42.0%と低く、全体的に収縮していた。また、空隙部は微細化し、ほとんどが独立孔となった内部構造をしており、透水量は零であった。この中空糸膜の破断強度は150kgf/cm²、破断伸度は380%であった。

10 比較例8

155°Cで加熱混練した以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.81mm、外径1.58mm、空孔率52.9%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.53μmで、その比は2.94であった。この中空糸膜の透水量は500リットル/m²・hr・atmで、破断強度は90kgf/cm²、破断伸度は90%であった。この膜の内部構造は粗大化していた。

比較例9

160°Cで加熱混練した以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.82mm、外径1.58mm、空孔率53.5%、平均孔径0.20μm、最大孔径0.79μmで、その比は3.95であった。この中空糸膜の透水量は810リットル/m²・hr・atmで、破断強度は82kgf/cm²、破断伸度は75%であった。またこの膜の内部構造は粗大化していた。

実施例10

Mwが5.46×10⁶のPVdF30重量部と、DEP70重量部の混合物を145°Cで加熱混練した以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.60mm、空孔率69.1%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.23μmで、その比は1.27であった。この中空糸膜の透水量は2900リットル/m²・hr・atmで、破断強度は93kgf/cm²、破断伸度は433%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 1 1

150°Cで加熱混練した以外は実施例 1 0 と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径 0.85 mm、外径 1.58 mm、空孔率 68.8%、平均孔径 0.44 μm、最大孔径 0.67 μm で、その比は 1.52 であった。この中空糸膜の透水量は 8200 リットル/m² · hr · atm で、破断強度は 88 Kg f/cm²、破断伸度は 425% であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 1 2

D E P の代わりに D M P を用いた以外は実施例 9 と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径 0.85 mm、外径 1.53 mm、空孔率 67.0%、平均孔径 0.34 μm、最大孔径 0.49 μm で、その比は 1.43 であった。この中空糸膜の透水量は 4300 リットル/m² · hr · atm 、破断強度は 95 Kg f/cm²、破断伸度は 292% であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 1 3

D M P を 60 重量部とし、熱プレス機で 150°C で成形した以外は実施例 1 と同様の操作を行って、膜厚約 100 μm のシート状ゲル状成形体を得た。成形されたゲル状成形体をエーテル中に数時間浸漬することによって D M P を抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は 0.12 μm、空孔率は 5.6%、膜厚は 87 μm、破断強度は 120 Kg f/cm²、破断伸度 300% であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は 2.0 以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。上記微多孔膜を、LiBF₄ の EC/PC = 1/1 の組成の 1 mol/L リットル溶液に室温で浸漬することにより、膜厚 100 μm のシート状電解質保持体を作製した。

上記シート状電解質保持体のインピーダンス測定を実施した結果、室温におけるイオン伝導度は 0.8 mS/cm であった。

実施例 1 4

D M P を 70 重量部とした以外は実施例 1 3 と同様の操作を行って、微多孔膜

を得た。得られた微多孔膜の平均孔径は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 63% 、膜厚は $62\text{ }\mu\text{m}$ 、破断強度は 100 Kg f/cm^2 、破断伸度 270% であった。ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比は 2.0 以下であり、内部構造はパーコレーション構造であった。実施例13と同様の
5 方法で膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ のシート状電解質保持体を作製した。このシート状電解質保持体の室温におけるイオン伝導度は 1.1 mS/cm であった。

比較例10

DMPをECとした以外は実施例13と同様の操作を行って、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の空孔率は 43% 、膜厚は $76\text{ }\mu\text{m}$ であり、内部構造は球状粒子が連結した構造であった。実施例13と同様の方法で膜厚 $70\text{ }\mu\text{m}$ のシート状電解質保持体を作製した。このシート状電解質保持体の室温におけるイオン伝導度は 0.3 mS/cm であった。
10

実施例15

M_w が 1.18×10^6 のPVDF25重量部と、DMP75重量部の混合物
15 を 135°C で加熱混練し、内径 $0.9\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.45\text{ mm}\phi$ の中空のダイスから押し出し、DOPからなる冷却媒体浴の浴温を 20°C に制御し、DMPの抽出にメチルエチルケトンを用いた以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径 $0.75\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.25\text{ mm}\phi$ 、空孔率 69.8% 、平均孔径 $0.17\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ で、その比は 1.22 であった。
20 この中空糸膜の透水量は $2200\text{ リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は 115 Kg f/cm^2 、破断伸度は 371% であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例16

実施例15で得られた中空糸膜に、延伸伸度 50% の延伸を施した。延伸残留歪みは 28% 、内径 $0.72\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.22\text{ mm}\phi$ 、空孔率 73.0% 、平均孔径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.24\text{ }\mu\text{m}$ で、その比は 1.33 であった。この中空糸膜の透水量は $2800\text{ リットル}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は 107 Kg f/cm^2 、破断伸度は 321% であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。
25

実施例 1 7

Mwが 5.46×10^5 のPVdF24重量部と、アクリル樹脂(PMMA、デルペット80N、旭化成工業(株)製)8重量部とDMP68重量部の混合物を145°Cで加熱混練し、DBPからなる冷却媒体浴を用いた以外は実施例7と同様の操作を行った。得られた乾燥膜に、延伸伸度50%の延伸を施した。そして得られた中空糸膜は、延伸残量歪み29%、内径0.85mm、外径1.60mm、空孔率69.1%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.23μmで、その比は1.27であった。この中空糸膜の透水量は3500リットル/m²・hr・atmで、破断強度は93Kgf/cm²、破断伸度は433%であった。

またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 1 8

Mwが 1.18×10^6 のPVdF25重量部と、アクリル樹脂(PMMA、デルペット80N、旭化成工業(株)製)5重量部とDMP70重量部の混合物を137.5°Cで加熱混練し、DBPからなる冷却媒体浴の浴温を20°Cに制御した以外は実施例15と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.69mmφ、外径1.25mmφ、空孔率69.3%、平均孔径0.13μm、最大孔径0.16μmで、その比は1.23であった。この中空糸膜の透水量は1,900リットル/m²・hr・atmで、破断強度は102Kgf/cm²、破断伸度は439%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 1 9

実施例18で得られた中空糸膜に、延伸伸度50%の延伸を施した。延伸残留歪みは2.6%、内径0.68mmφ、外径1.23mmφ、空孔率72.0%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.24μmで、その比は1.33であった。

この中空糸膜の透水量は2,900リットル/m²・hr・atmで、破断強度は99Kgf/cm²、破断伸度は376%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

実施例 2 0

Mwが 1.18×10^6 のPVdF35重量部と、DMP65重量部の混合物

を145°Cで加熱混練し、DOPからなる冷却媒体浴の浴温を0°Cに制御した以外は実施例15と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.75 mmφ、外形1.30 mmφ、空孔率61.0%、平均孔径0.05 μm、最大孔径0.07 μmで、その比は1.40であった。この中空糸膜の透水量は50
5 リットル/m² · hr · atmで、破断強度は120 Kg f/cm²、破断伸度は400%であった。内部構造はパーコレーション構造であった。表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径の1.2倍であった。

実施例21

Mwが1.18×10⁶のPVdF30重量部と、ε-カプロラクトン：アジピン酸ジエチルヘキシル=25：45の重量比の混合溶媒70重量部の混合物を245°Cで加熱混練し、DOPからなる冷却媒体浴の浴温を10°Cに制御した以外は実施例15と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.74 mmφ、外形1.26 mmφ、空孔率71.0%、平均孔径0.15 μm、最大孔径0.24 μmで、その比は1.60であった。この中空糸膜の透水量は2,
10 400リットル/m² · hr · atmであった。破断強度は105 Kg f/cm²、破断伸度は360%であった。内部構造はパーコレーション構造であった。また静置法で決定したこの系の疊り点温度は220°Cであった。更に200
15 °C又は180°Cで15時間静置した後、きれいな平面状のPVdF濃厚相とPV
dF希薄相の界面が観察された。このことより、ε-カプロラクトン：アジピン酸ジエチルヘキシル=25：45の重量比の混合溶媒は、本発明の「平面的な液々界面が観察される溶媒」である。

実施例22

Mwが1.18×10⁶のPVdF40重量部と、ε-カプロラクトン：アジピン酸ジエチルヘキシル=25：45の重量比の混合溶媒60重量部の混合物を250°Cで加熱混練し、DOPからなる冷却媒体浴の浴温を0°Cに制御した以外は実施例15と同様の操作を行った。得られた中空糸膜は、内径0.73 mmφ、外形1.31 mmφ、空孔率62.0%、平均孔径0.04 μm、最大孔径0.
20 06 μmで、その比は1.50であった。この中空糸膜の透水量は550リット

ル／m²・hr・atmで、破断強度は115Kgf/cm²、破断伸度は380%であった。内部構造はパーコレーション構造であった。表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径の1.5倍であった。

5 比較例 1 1

Mwが5.46×10⁵のPVdF27重量部と、ε-カプロラクタム：γ-ブチルラクトン：ジオクチルアジペート=18.75:18.75:62.5の重量比の混合溶媒73重量部の混合物を185°Cで加熱混練し、DOPの代わりに20°Cに浴温を制御した水を冷却媒体として用いた以外は実施例10と同様の操作を行った。得られた中空糸膜の平均孔径は0.16μm、最大孔径は0.51μm、平均孔径に対する最大孔径の比は3.19であり構造は粗大化していた。また破断伸度は76%であった。

産業上の利用可能性

本発明の微多孔膜は、均質な構造をもち、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れ、ウイルス除去フィルターを含む各種フィルター、精密濾過膜、限外濾過膜、電池用セパレータ、電解質コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の用途に好適に使用される。

請求の範囲

1. 重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒からなる溶液を冷却して、二相ゲルを形成させることにより製造される微多孔膜であり、該フッ化ビニリデン系重合体を含む重合体相と、ハーフドライ法による平均孔径が $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であって、一方の面から他方の面に連通している空隙部とからなる微多孔膜であって、その内部構造が下記 (A) で定義するパーコレーション構造である微多孔膜：
 - (A) 重合体相が三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部が網状構造の該重合体相に囲まれて形成され、各空隙部が相互に連通しており、かつ、ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径の比が 2.0 以下である構造。
2. 微多孔膜の少なくとも一方の表面層の走査型顕微鏡法による平均孔径が内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径と同じ又はそれ以上である請求項 1 記載の微多孔膜。
3. 微多孔膜の少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が、内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径より小さい請求項 1 記載の微多孔膜。
4. ハーフドライ法による平均孔径が $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の微多孔膜。
5. 重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体と、下記 (B) で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒とを、 $10 : 90 \sim 60 : 40$ の重量比で用いて、下記 (C) の条件を満たすパーコレーション構造形成可能な溶解温度 T_s で該フッ化ビニリデン系重合体を該溶媒に溶解した後、この溶液を押出装置で押し出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記 i) 、 ii) 及び iii) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行うことを含む微多孔膜の製造方法：
 - i) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する；
 - ii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行

った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する；

iii) 挥発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行う；

(B) 10 ~ 60 重量% の範囲内の任意の濃度の重量平均分子量 1×10^6 以上

5 上のフッ化ビニリデン系重合体溶液について、横軸に溶解温度 T_s をとり、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 T_L をとって、 $T_s = 10$ 0°C を起点に 5°C 間隔でプロットを行った時に、 $- (T_{L_{s+5}} - T_{Ls}) / \{ (Ts + 5°C) - Ts \}$ (ここで、 $T_{L_{s+5}}$ は $T_s + 5°C$ における T_L 、 T_{Ls} は T_s における T_L) が最大となる溶解温度 $T_{s \max}$ に 2.5°C をプラス 10 した温度 ($T_{s \max} + 2.5°C$) を T_u とし、一方、横軸に T_s をとり、縦軸にその膜の空孔率 P をとって同様にプロットを行った時に $(P_{s+5} - Ps) / \{ (Ts + 5°C) - Ts \}$ (ここで、 P_{s+5} は $T_s + 5°C$ における P 、 Ps は T_s における P) が最大となる $T'_{s \max}$ に 2.5°C をプラスした温度 ($T'_{s \max} + 2.5°C$) を T_1 としたときに、上記のフッ化ビニリデン系重合体の濃度範囲内の少なくとも一つの濃度の溶液が T_1 及び T_u の両者を保有し、 $(Tu - T_1) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒；

(C) $T_1 \leq T_s \leq Tu$ 。

6. 液体状の冷却媒体が、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒から選ばれた少なくとも一種である請求項 5 に記載の微多孔膜の製造方法。

7. 液体状の冷却媒体が、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類及びケトン類からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項 6 に記載の微多孔膜の製造方法。

8. 重量平均分子量 1×10^6 以上のフッ化ビニリデン系重合体と、下記

(B) で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒とを、 10 : 90 ~ 60 : 40 の重量比で用いて、下記 (C) の条件を満たすパーコレーション構造形成可能な溶解温度 T_s においてフッ化ビニリデン系重合体を該

溶媒に溶解した後、この溶液を押出装置で押し出し、冷却して得られる二相ゲルからなるゲル状成形体：

- (B) 10～60重量%の範囲内の任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体の溶液について、横軸に溶解温度 T_s をとり、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 T_L をとって、 $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に 5°C 間隔でプロットを行った時に、 $-(T_{L_{s+5}} - T_{L_s}) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$ (ここで、 $T_{L_{s+5}}$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における T_L 、 T_{L_s} は T_s における T_L) が最大となる溶解温度 $T_{s \max}$ に 2.5°C をプラスした温度 ($T_{s \max} + 2.5^\circ\text{C}$) を T_u とし、一方、横軸に T_s をとり、縦軸にその膜の空孔率 P をとって同様にプロットを行った時に $(P_{s+5} - P_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$ (ここで、 P_{s+5} は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における P 、 P_s は T_s における P) が最大となる $T'_{s \max}$ に 2.5°C をプラスした温度 ($T'_{s \max} + 2.5^\circ\text{C}$) を T_1 としたときに、上記のフッ化ビニリデン系重合体の濃度範囲内の少なくとも一つの濃度の溶液が T_1 及び T_u の両者を保有し、 $(T_u - T_1) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもつた微多孔膜を形成可能な溶媒；

(C) $T_1 \leq T_s \leq T_u$ 。

9. 重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体と、下記 (B) で定義したパーコレーション構造をもつた微多孔膜形成可能な溶媒と該フッ化ビニリデン系重合体に相溶性の熱可塑性樹脂との混合物とを、10：90～60：40の重量比で用いて、しかも該フッ化ビニリデン系重合体とそれに相溶する熱可塑性樹脂の合計が、該フッ化ビニリデン系重合体と該熱可塑性樹脂と該溶媒とからなる溶液に対して 60 重量% 以下であり、該フッ化ビニリデン系重合体：それと相溶する熱可塑性樹脂 = 40：60～90：10 の重量比の条件下で、下記 (C) の条件を満たすパーコレーション構造形成可能な溶解温度 T_s においてフッ化ビニリデン系重合体及びそれに相溶する熱可塑性樹脂を該溶媒に溶解した後、この溶液を押出装置で押し出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記 iv) 、 v) 及び vi) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行うことを含む微多孔膜の製造方法；

iv) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒及びフッ化ビニリデン系重合

体と相溶する熱可塑性樹脂を除去する；

v) 溶媒及びフッ化ビニリデン系重合体と相溶する熱可塑性樹脂を除去する前に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する；

5 vi) 挥発性液体を用いて溶媒及びフッ化ビニリデン系重合体に相溶する熱可塑性樹脂を除去した後に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行う；

(B) 10 ~ 60 重量% の範囲内の任意の濃度の重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体溶液について、横軸に溶解温度 T_s をとり、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 T_L をとって、 $T_s = 10$

10 0°C を起点に 5°C 間隔でプロットを行った時に、 $- (T_{L_{s+5}} - T_{L_s}) / ((T_s + 5°C) - T_s)$ (ここで、 $T_{L_{s+5}}$ は $T_s + 5°C$ における T_L 、 T_{L_s} は T_s における T_L) が最大となる溶解温度 $T_{s \max}$ に 2.5°C をプラスした温度 ($T_{s \max} + 2.5°C$) を T_u とし、一方、横軸に T_s をとり、縦軸にその膜の空孔率 P をとって同様にプロットを行った時に $(P_{s+5} - P_s) / ((T_s + 5°C) - T_s)$ (ここで、 P_{s+5} は $T_s + 5°C$ における P 、 P_s は T_s における P) が最大となる $T'_{s \max}$ に 2.5°C をプラスした温度

15 (C) $T_1 \leq T_s \leq T_u$ としたときに、上記のフッ化ビニリデン系重合体の濃度範囲内の少なくとも一つの濃度の溶液が T_1 及び T_u の両者を保有し、 $(T_u - T_1) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微

20 多孔膜を形成可能な溶媒；

(C) $T_1 \leq T_s \leq T_u$ 。

10. (B) で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒が、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類及びケトン類からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項 5 又は 9 に記載の微多孔膜の製造方法。

11. 重量平均分子量 1×10^5 以上のフッ化ビニリデン系重合体と、下記 (D) で定義する平面的な液々界面が観察される溶媒とを、10 : 90 ~ 60 : 40 の重量比で、用いて、静置法で求められた曇り点温度よりも 10°C 以上高い

溶解温度 T_s で、フッ化ビニリデン系重合体を該溶媒に均一に一相溶解し、この溶液を押出装置で押し出し、冷却することによって二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記 vii) 、 viii) 及びix) からなる群から選ばれたいずれかの処理を行うことを含む微多孔膜の製造方法：

- 5 vii) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する；
viii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する；
ix) 挥発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが 100% 以下になるように延伸を行う；
- 10 (D) 10 ~ 60 重量% の範囲内の任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体をその溶媒に均一に一相溶解した溶液の温度を、結晶化温度以上でしかも二相領域内の任意の観察温度にまで冷却して溶液を静置する静置法によりフッ化ビニリデン系重合体濃厚相とフッ化ビニリデン系重合体希薄相の平面的な液々界面が観察される溶媒。
- 15 12. 押出し装置で押し出した溶液を、液体状の冷却媒体、空気及びロールから選ばれた少なくとも一種により冷却する請求項 5、 9 及び 11 のいずれかに記載の微多孔膜の製造方法。

FIG.1

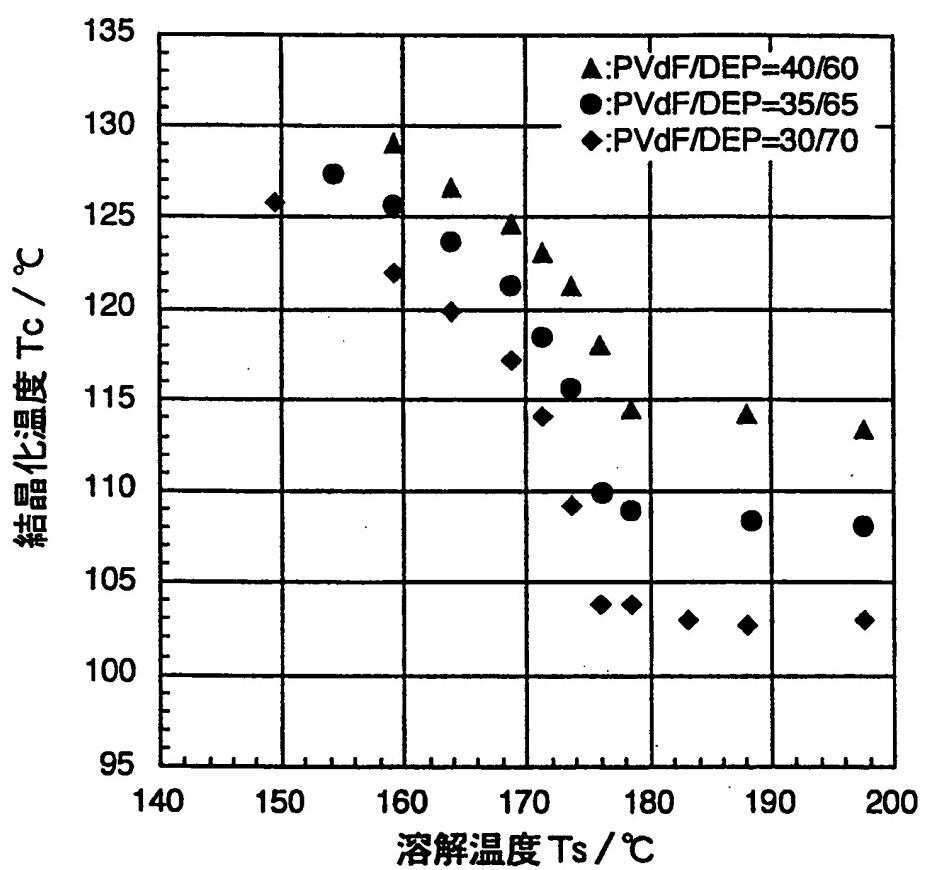
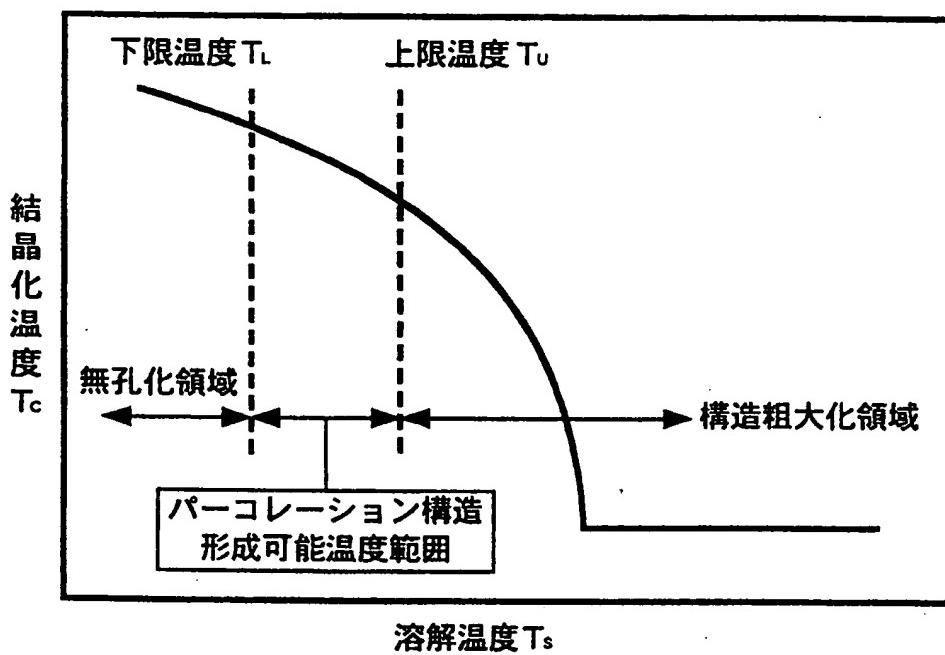
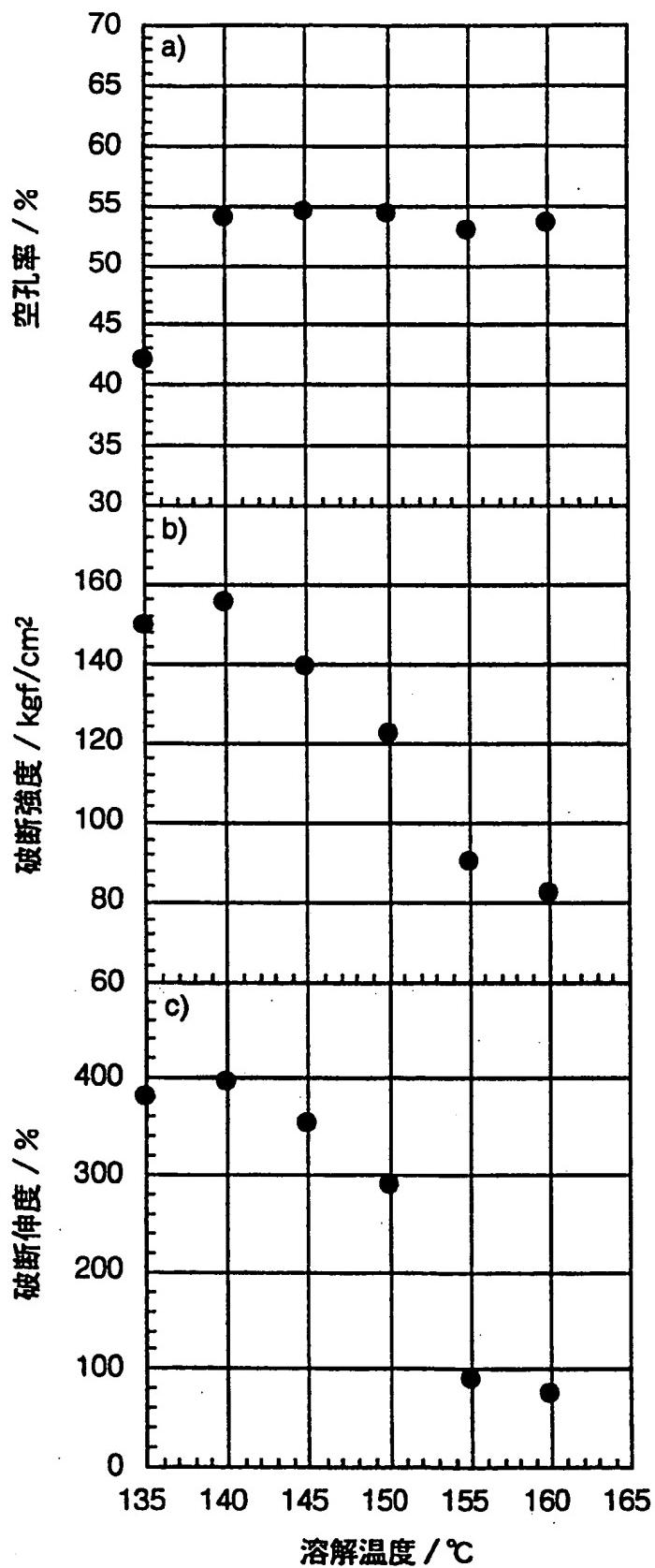


FIG.2



3 / 7

FIG.3



4 / 7

FIG.4

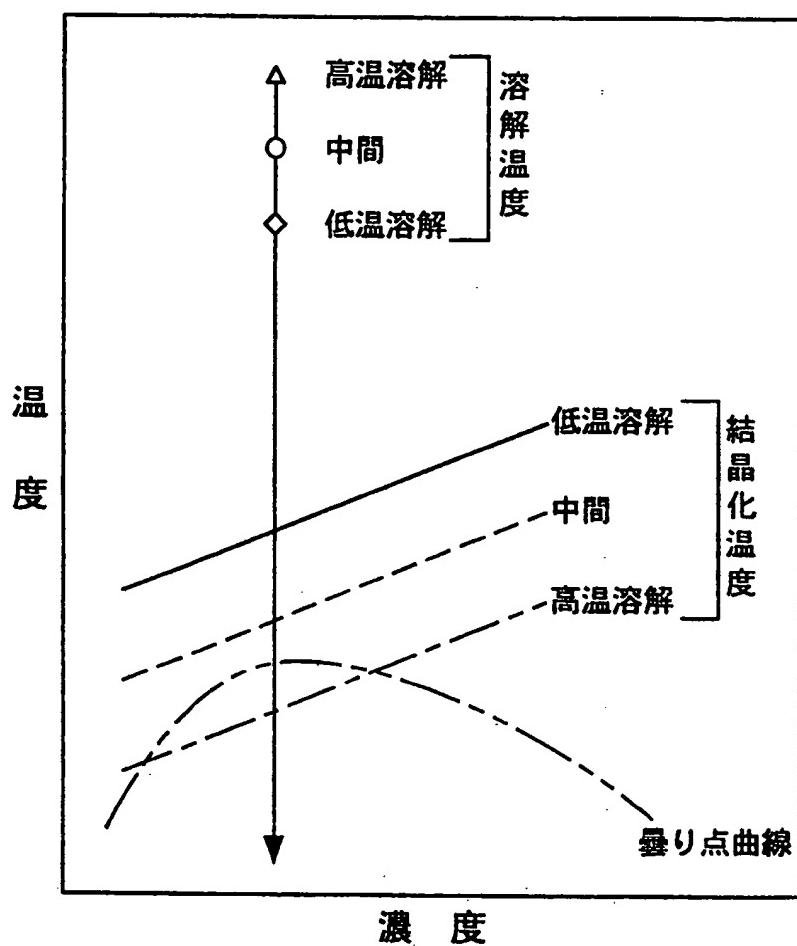
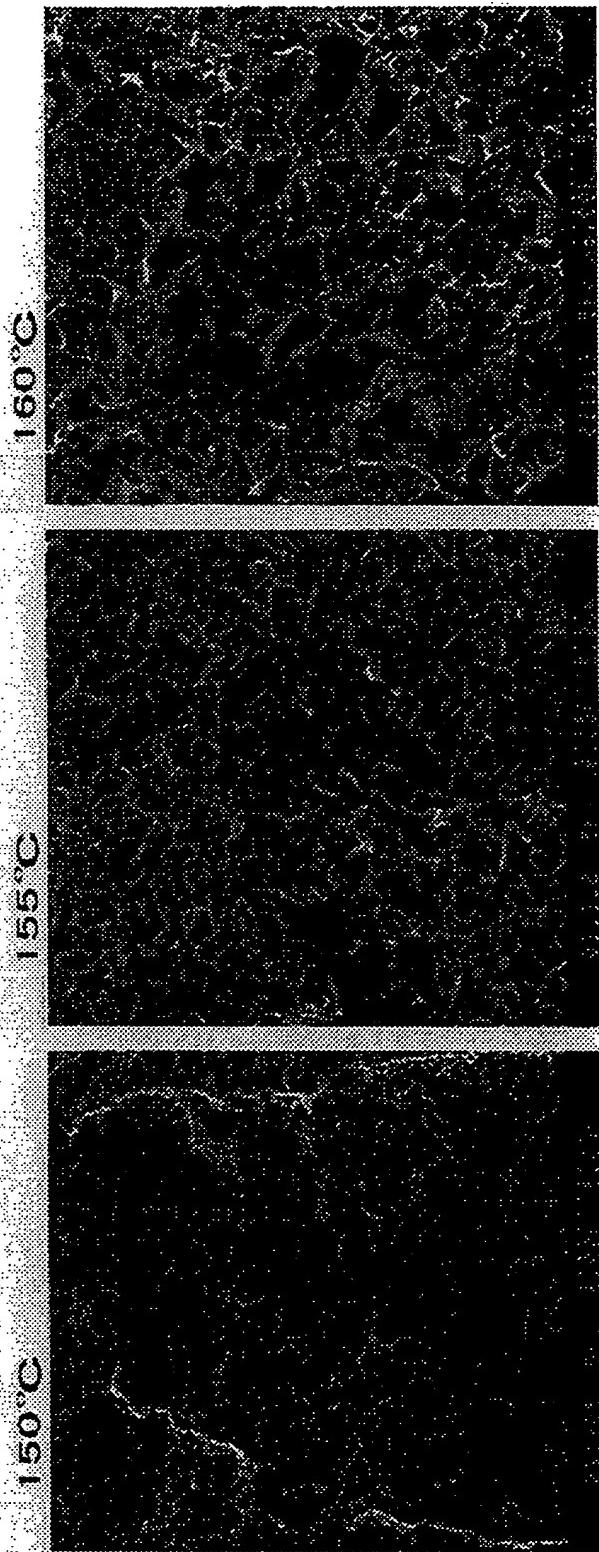
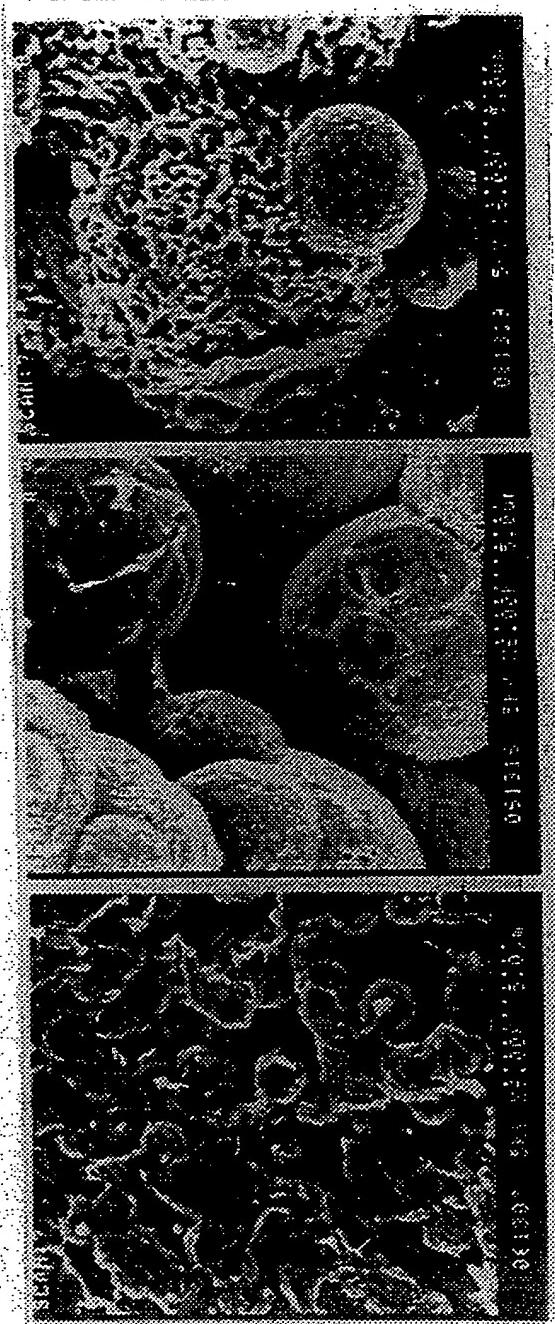


FIG. 5A
FIG. 5B
FIG. 5C



BEST AVAILABLE COPY

FIG. 6A
FIG. 6B
FIG. 6C



BEST AVAILABLE COPY

FIG. 7A

空気

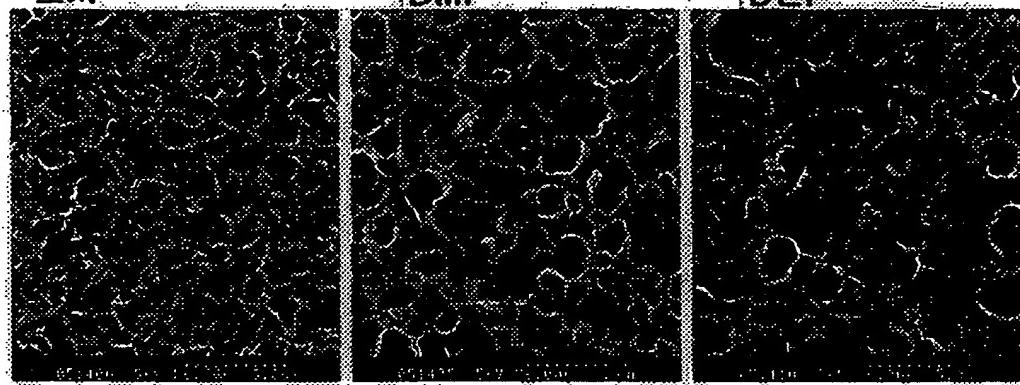


FIG. 7B

DMP

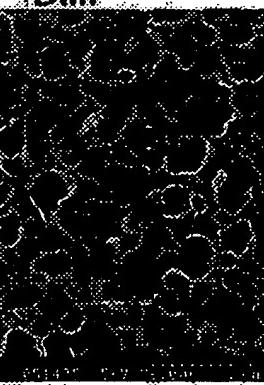


FIG. 7C

DEP

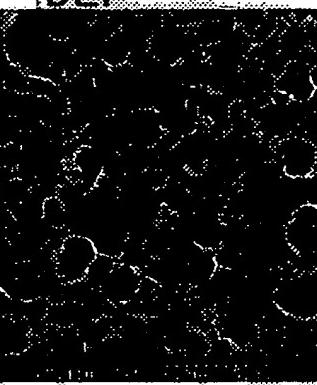


FIG. 7D

DOP

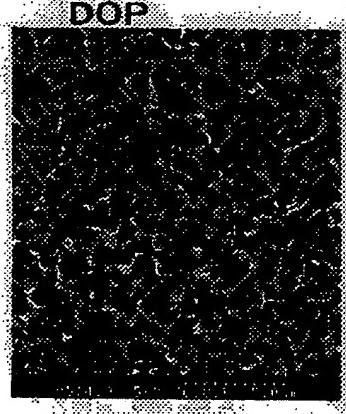


FIG. 7E

DIDP

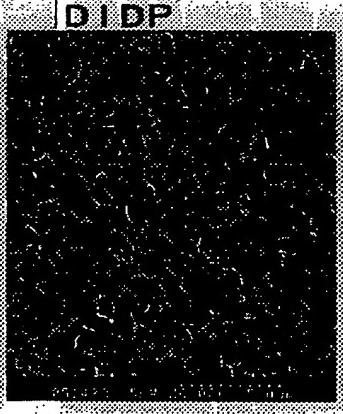


FIG. 7F

DTDP



FIG. 7G

木

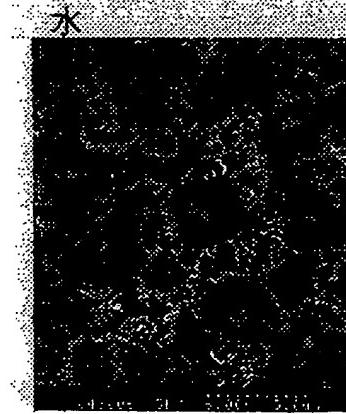


FIG. 7H

EG

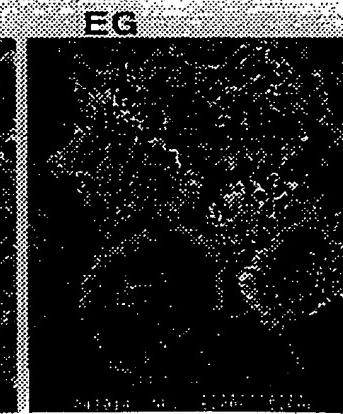
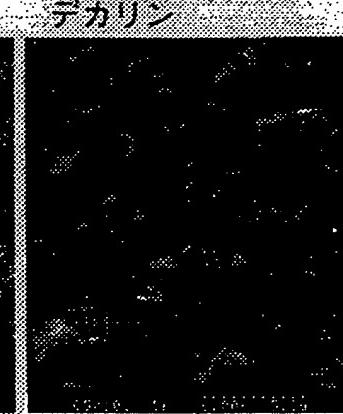


FIG. 7I

テカリ



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08J9/28, 9/00, B01D71/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08J9/00, 9/28, B01D71/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-265674, A (Paul Corp.), 17 October, 1995 (17. 10. 95), Claims ; Par. Nos. [0060] to [0064] & DE, 4445973, A1 & US, 5736051, A	1-12
A	JP, 3-215535, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 September, 1991 (20. 09. 91), Claims ; page 6, upper right column, line 3 to page 8 & EP, 378441, A & US, 5022990, A	1-12
A	JP, 60-97001, A (Teijin Ltd.), 30 May, 1985 (30. 05. 85), Claims ; page 5, upper left column, line 8 to page 8 (Family: none)	1-12
A	JP, 56-152851, A (Penwalt Corp.), 26 November, 1981 (26. 11. 81), Claims ; page 3, lower left column, line 4 to page 9 & EP, 40670, A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 1999 (24. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
1 June, 1999 (01. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C16 C08J 9/28, 9/00, B01D 71/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C16 C08J 9/00, 9/28, B01D 71/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-265674, A (ポール・コーポレーション) 17. 10月. 1995 (17. 10. 95), 特許請求の範囲、第 [0060] - [0064] 段落 & DE, 4445973, A1 & US, 5736051, A	1-12
A	J P, 3-215535, A (旭化成工業株式会社) 20. 9月. 1991 (20. 09. 91), 特許請求の範囲、第6頁右上欄第3行—第8頁 & EP, 378441, A & US, 5022990, A	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

4 J 9552

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-97001, A (帝人株式会社) 30. 5月. 1985 (30. 05. 85), 特許請求の範囲、第5頁左上欄第8行ー第8頁 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 56-152851, A (ペンウォルト・コーポレーション) 26. 11月. 1981 (26. 11. 81), 特許請求の範囲、第3頁左下欄第4行ー第9頁 &EP, 40670, A	1-12